

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-212728

(43)Date of publication of application : 25.08.1989

(51)Int.Cl.

C22C 1/02

C22C 1/00

(21)Application number : 63-037406 (71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 22.02.1988 (72)Inventor : YAMAUCHI KIYOSHI
ISHIKAWA HIROSHI
KUBO SHINICHI

(54) MANUFACTURE OF SHAPE MEMORY ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a shape memory alloy having low hysteresis and excellent toughness by melting a Ti-Ni-Cu alloy, subjecting it to quenching and solidifying and suppressing the deposition of a TiCu phase from the mother phase of the alloy in the quenching stage.

CONSTITUTION: The ingot of the Ti-Ni-Cu alloy is melted and is subjected to quenching and solidifying by spraying it onto the surface of a revolving cylinder to form into the state of a streak or wire. The deposition of TiCu from the mother phase of the Ti-Ni-Cu alloy is suppressed in the quenching stage. The compsn. of the alloy is constituted of, by atom, 49W51% Ti, 10W30% Cu, at least one kind among 0.01W5.0% V, Cr and Fe and the balance consisting of Ni. By this method, a shape-memory spring having low hysteresis can easily be manufactured and the shape memory alloy for an actuator, etc., having excellent toughness can be obtnd. at low cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

⑫ 公開特許公報(A) 平1-212728

⑬ Int. Cl.⁴
C 22 C 1/02
1/00識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)8月25日
C-7518-4K 審査請求 未請求 求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 形状記憶合金の製造方法

⑯ 特 願 昭63-37406

⑰ 出 願 昭63(1988)2月22日

⑱ 発明者 山 内 清 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内⑲ 発明者 石 川 洋 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内⑳ 発明者 久 保 進 一 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内

㉑ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

明 編 書

I. 発明の名称

形状記憶合金の製造方法

0.01～5.0原子パーセントの範囲内のV,
Cr, Feの少くとも1種、残部Niを有すること
と特徴とする第1又は第2の項記載の形状記憶
合金の製造方法。

2. 特許請求の範囲

1. TiNiCu合金インゴットを溶融する溶
融工程と、溶融状態の上記TiNiCu合金を急
冷凝固する急冷工程とを有し、上記急冷工程は上
記TiNiCu合金母相からのTiCuの析出を
抑制することと特徴とする形状記憶合金の製造方
法。

2. 上記急冷工程は、溶融状態の上記TiNi
Cu合金を、回転する円筒面に噴出して急冷凝固
して条又は線状に成形する急冷工程とを有するこ
とと特徴とする第1の請求項記載の形状記憶合金
の製造方法。

3. 上記TiNiCu合金インゴットは、4.9
～5.1原子パーセントの範囲内のTi、1.0～
3.0原子パーセントの範囲内のCu、及び

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、チタン・ニッケル・銅基形状記憶合
金の製造に関するもので、特にヒステリシスの小
さい、且つ、低温時と高温時の荷重差の大きい形
状記憶合金の製造方法に関するものである。

【従来の技術】

一般にTiNi合金が熱弾性型マルテンサイト
変態の逆変態に付随して顯著な形状記憶効果を示
すこととはよく知られている。

また、特公昭61-54850号公報のように
Niの一部をCuで置換したTiNiCu合金が
前記同様の形状記憶効果を示し、かつ、組成に対
し変態温度が殆んど無関係であることは
Mileonらによって見出されている。

更に、このTiNiCu合金は、Cuの添加量が増えるにつれ、マルテンサイト変態温度と逆変態温度が近接し、マルテンサイト相は、TiNi2元合金については、單斜晶であるのに対し、

Cu10原子パーセント以上のTiNiCu合金では斜方晶となることが本図によって見出されている。(東北人選研究報37(1981)79)

本図によつて見出された特徴は、応力-温度ヒステリシスの小ささをバネ製作を可能にし、これまで自動車用バネ等に実用化されている。

【発明が解決しようとする課題】

TiNiCu合金は、Cu添加量を10原子パーセントから増加されるに従つてマルテンサイト相の結晶構造の変化に伴つてTiCuが析出し始め、その結晶構造の変化量の増加と共に、TiCuの析出量は多くなる。このTiCuはTiNiCu合金を強くさせるので、TiNiCu合金の製造を困難にさせている。このため、ヒステリシスの小さなバネを得るためには、Cuを多く添加した方が良いが、前記TiCuの析出の増大によつて

本発明によればTiNiCu合金インゴットから溶融する溶融工程と、溶融状態の上記TiNiCu合金を急冷凝固する急冷工程とを有し、上記急冷工程は上記TiNiCu合金母相からTiCu相析出を抑制することを特徴とする形状記憶合金の製造方法が得られる。

ここで、本発明においては、TiNiCu合金とはTi50原子パーセント、Niを最低で15原子パーセント、およびCuを10~30原子パーセント、ならびにCr、FeおよびVから選択した少なくとも1種の元素を0.01~5原子パーセントを含むTiNiCu基形状記憶合金をいう。また、急冷工程は、TiNiCu合金母相からのTiCuの析出を抑え、このことにより所要寸法製作可能にし、さらに溶融状態または線状に急冷凝固せざることが可能となる。

本発明においては、形状記憶合金は一般的に次式によつて表わされる。

$Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ 、および $Ti_{50-x-y}Cu_xY_y$

TiNiCu合金の製造は困難になり、これまでのTiNiCu合金の製造方法ではTiNi合金の10原子パーセントのCu添加が限度であった。

ここで云うこれまでの方法では、前記特公昭61-54850号公報に記載されているものであつて、アルゴン雰囲気の誘導炉によつて溶解し、黒鉛型に鋳造し、900°Cで焼純を繰り返しながら、約10%ごとの加工を行う方法である。この加工方法によれば、鋳造時の溶浴凝固過程でのTiCu析出は避けられず、得られたTiNiCu合金材料は脆く、Cu添加量が原子パーセント以上のTiNiCu合金の鋳造後の加工工程すなわち、熱間および冷間加工では素材にヒビ・クラックが入り、所要の寸法素材は得られないという欠点を有した。

本発明は上記欠点に鑑みて行われており、バネ材料としてヒステリシスの小さく、韧性のすぐれた形状記憶合金製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

yはCr、Fe、Vのうち少くとも1種でxはx=10~35の範囲内、yは0.5~5.0の範囲内である。

ここで、本発明においてはCu添加量10原子パーセント未満では、従来法によつても容易に合金は加工され、かつ、本発明の目的であるヒステリシスの小さい合金素材を得ることはできない。また、Cu添加量が30原子パーセントを超えると、TiCu析出は顕著に認めらるいが、曲げ特性が悪くなる。

更に、本発明においては、Cr、Fe、およびV添加はいずれも変態温度を低下される効果を有するが、5原子パーセントを超えると、曲げ特性の劣化と同時に変態温度が-100°C以下となり、バネ材料としては実用的ではない。

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

第1図は本発明の実施例に係る形状記憶合金の製造方法を示す。

図のような片ロール装置で、アルゴン雰囲気中にて黒鉛ノズル1 中で表-1の化学組成の合金インゴット小片を再溶解し、1.0気圧の噴出圧で、1000 rpmの速度で回転するステンレス製ロール3の表面に噴出させ巾5mm厚さ0.02mmの薄帯を製造した。

以下余白

表-1

| No. | 合 金 组 成 (at%) | | | | | |
|-----|---------------|------|----|-----|-----|-----|
| | Ti | Ni | Cu | Cr | Fe | V |
| 1 | 50 | 50 | — | — | — | — |
| 2 | 50 | 45 | 5 | — | — | — |
| 3 | 50 | 40 | 10 | — | — | — |
| 4 | 50 | 35 | 15 | — | — | — |
| 5 | 50 | 30 | 20 | — | — | — |
| 6 | 50 | 20 | 30 | — | — | — |
| 7 | 50 | 15 | 35 | — | — | — |
| 8 | 50 | 29.5 | 20 | 0.5 | — | — |
| 9 | 50 | 27.5 | 20 | 2.5 | — | — |
| 10 | 50 | 25.0 | 20 | 5 | — | — |
| 11 | 50 | 22.5 | 20 | 7.5 | — | — |
| 12 | 50 | 29.5 | 20 | — | 0.5 | — |
| 13 | 50 | 27.5 | 20 | — | 2.5 | — |
| 14 | 50 | 25.0 | 20 | — | 5 | — |
| 15 | 50 | 22.5 | 20 | — | 7.5 | — |
| 16 | 50 | 29.5 | 20 | — | — | 0.5 |
| 17 | 50 | 27.5 | 20 | — | — | 2.5 |
| 18 | 50 | 25.0 | 20 | — | — | 5.0 |
| 19 | 50 | 22.5 | 20 | — | — | 7.5 |

以下余白

表2はこのように合金インゴット1~19より得られた薄帯1.0を室温でV字型に曲げ、V曲げ破断の有無を調べた結果で、表2の薄帯試料番号は表1のインゴット番号にそれぞれ対応している。

以下余白

表-2

| インゴット No. | 従来法による 熱間および 冷間加工性 | | 急冷凝固による 熱帶の実験温度 | | | 著者 | |
|--------------|--------------------------|---------|------------------------|----|-----|----|--|
| | 曲げ破断の 有無 | MS (°C) | ヒステリシス (As-Hs) (°C) | | | | |
| | | | MS | Hs | | | |
| 1 | 良好 | 無 | 50 | 30 | 本 | | |
| 2 | 良好 | # | 48 | 20 | | | |
| 3 | やや困難 | # | 45 | 10 | 発明 | | |
| 4 | 全く加工出来ない | # | 44 | 7 | | | |
| 5 | # | # | 45 | 5 | 明 | | |
| 6 | # | # | 43 | 3 | | | |
| 7 | # | 有 | 42 | 3 | 参考例 | | |
| 8 | # | 無 | 40 | 5 | 本 | | |
| 9 | # | # | 10 | 3 | 発明 | | |
| 10 | # | # | -60 | 3 | 明 | | |
| 11 | # | 有 | -100°CUT* | -* | 参考例 | | |
| 12 | # | 無 | 35 | 3 | 本 | | |
| 13 | # | # | 0 | 3 | 明 | | |
| 14 | # | # | -100°CUT* | -* | 参考例 | | |
| 15 | # | 有 | -100°CUT* | -* | 参考例 | | |
| 16 | # | 無 | 45 | 4 | 本 | | |
| 17 | # | # | 35 | 3 | 発明 | | |
| 18 | # | # | -20 | 3 | 明 | | |
| 19 | # | # | -100°CUT* | -* | 参考例 | | |

以下余白

表-2 により本発明の実施例の方法より得られた薄帯番号1~6、番号8~10、番号12~13、番号16~18はいずれも破断は認められなかった。

次に本発明の実施例の方法により得られた薄帯を示差熱電炉 (DSC) によってマルテンサイト変態温度 (MS)、および逆変態温度 (AS) を測定した。その結果を表-2 に示す。

本発明により得られた合金は、薄帯試料1~6、薄帯試料8~10、薄帯12~13、薄帯16~18はいずれもマルテンサイト変態温度と逆変態温度の近接が認められた。従って本発明の実施例による方法により得られた形状記憶合金を感温素子として使用する場合、ヒステリシスの小さい素子の提供が可能である。また、Ti-Cu析出物の有無を調べるために、光学顕微鏡およびX線マイクロアナライザーで形状記憶合金薄帯を調べたが、いずれも顯著なTi-Cuの析出は認められなかつた。表-2は、試料番号は表-1の合金の化学組成を示す試料番号と同じでこの合金の試料は次の

それらの結果を表-2 に示している。

第2図は本発明の他の実施例に係る急冷凝固薄帶を得る方法の説明図である。

この図において、黒鉛ノズル1 1 中から実施例に係る形状記憶合金の浴湯1 2 を噴出させて、噴出した浴湯は、1対のロール1 3 及び1 3'間に挟まれて急冷凝固薄帶となる。

第3図は本発明のもう1つの実施例に係る急冷凝固薄帶を得る方法の説明図である。

この図において、黒鉛ノズル1 1 中から、本発明の実施例に係る形状記憶合金の浴湯2 2 を噴出させて、噴出した浴湯は、回転するカッタ状の内壁に反射して薄帯となる。

以上、本発明の実施例に係る形状記憶合金の製造方法は、第1図~第3図のようであるが、これらに限られるない。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、Ti-Ni-Cu合金の溶融状態からの急冷工程によって、Ti-Ni-Cu合金母相からヒステリシスの

ように製造された。

高周波真空溶解によって溶融され、板上に蓄積されたTi-Ni-Cu合金インゴットを2分割した。一方は本発明のための供試材とされた。表-1に実験に用いられた合金インゴットの組成を示している。比較のために同様な方法により得られたTi-Ni-Cu合金インゴットの他方を従来法によって熱間加工および冷間加工(900°Cでの焼なまし、および10%の冷間加工率)し、加工性の良否判定した。

すなわち、表-1に示される化学組成の合金インゴット試料1~19を900°Cで2時間の均一化処理分、900°Cの温度で熱間加工を行った。その結果、試料1、2は容易に加工された。試料3は耳割れを生じながらうじて加工された。また試料4~19は全く加工されなかつた。

次に加工率10%毎に900°Cで30分間の焼なましを繰り返しながら0.02mmの板厚まで加工された。試料1、2は容易に加工されたが、試料3はかろうじて加工された。

小さな形状記憶バネを容易に製造できるとともに、安価なアクチュエータ等の韌性のすぐれた形状記憶合金の製造方法の提供が可能である。

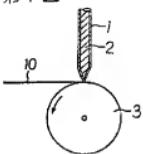
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る形状記憶合金の急冷凝固薄帶を製造する方法を示す説明図、第2図および第3図は本発明の他の実施例に係る形状記憶合金の急冷凝固薄帶を製造する方法を示す説明図である。

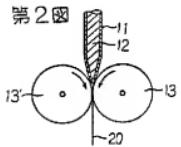
1…ノズル、2…浴湯、3、3'…ロール、
10、20、30…薄帶。

代理人 (7783) 博士 池田 篤保

第1図



第2図



第3図

